

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 septembre 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/68731 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 220/18

Jean-François [FR/FR]; 3, rue de la Pingaudière, F-91850
Bouray-sur-Juine (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/00528

(74) Mandataire : ANDREEFF, François; Institut Français du
Pétrole, 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil Malmai-
son Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international :
23 février 2001 (23.02.2001)

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/03341 14 mars 2000 (14.03.2000) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) : IN-
STITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4,
avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex
(FR). CECA S.A. [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800
Puteaux (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : GÂTEAU,
Patrick [FR/FR]; 15 rue des Iles Glénan, F-78310 Mau-
repas (FR). BARBEY, Annie [FR/FR]; 3 bis rue des
Mousseaux, F-78520 Dennemont (FR). BRUNELLI,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: ACRYLIC POLYMERS AS ADDITIVES FOR INHIBITING PARAFFIN DEPOSIT IN CRUDE OILS AND COMPO-
SITIONS CONTAINING SAME

(54) Titre : COPOLYMERES ACRYLIQUES COMME ADDITIFS POUR L'INHIBITION DU DEPOT DE PARAFFINES DANS
LES HUILES BRUTES ET COMPOSITIONS LES CONTENANT

(57) Abstract: The invention concerns N-vinylpyrrolidone and alkyl acrylate and/or methacrylate copolymers comprising 10 to
50 carbon atoms with particular distributions of chains for use as additives for inhibiting paraffin deposit and for improving flow
properties of crude oils. The invention also concerns compositions containing crude oils and said additives.

(57) Abrégé : Des copolymères de N-vinylpyrrolidone et d'acrylates et/ou de méthacrylates d'alkyles comportant de 10 à 50 atomes
de carbone avec des distributions particulières des chaînes sont utilisables comme additifs pour l'inhibition du dépôt de paraffines et
l'amélioration des propriétés d'écoulement des huiles brutes. Compositions renfermant les huiles brutes de pétrole et lesdits additifs.

WO 01/68731 A1

**COPOLYMÈRES ACRYLIQUES COMME ADDITIFS POUR L'INHIBITION
DU DÉPÔT DE PARAFFINES DANS LES HUILES BRUTES
ET COMPOSITIONS LES CONTENANT**

Domaine technique

- 5 Le domaine technique de la présente invention est celui des huiles brutes de pétrole et des additifs destinés à en améliorer les conditions d'exploitation.

Les huiles brutes de pétrole peuvent contenir des fractions importantes de paraffines, dont la quantité et la nature exacte sont variables selon les champs d'extraction. A la température du puits les paraffines sont liquides et dissoutes dans l'huile brute. Lors de
10 la remontée de l'huile en surface, sa température s'abaisse et les paraffines en cristallisant forment un réseau tridimensionnel d'aiguilles et d'écailles. Il en résulte une perte de fluidité qui rend la production, le transport, le stockage et même le traitement de ces huiles très difficiles. Les bouchages des pipelines et des appareils de traitement sont fréquents.

15 **Technique antérieure**

On a proposé de nombreux procédés pour résoudre ce problème, comme le raclage mécanique ou bien le chauffage des parois. Ces procédés sont coûteux et leur mise en œuvre n'est pas toujours possible.

Pour améliorer la rhéologie des pétroles bruts, SHELL a fait œuvre de pionnier : son
20 brevet FR 1.575.984 enseigne que des composés macromoléculaires de type "peignes" construits sur le modèle d'une chaîne principale hydrocarbonée sur laquelle sont greffées des chaînes latérales elles-mêmes hydrocarbonées assez longues, c'est-à-dire d'au moins 14 atomes de carbone et 30 atomes de carbone au plus, peuvent perturber la cristallisation des paraffines lourdes. Cette propriété se développe bien
25 dans les macromolécules dont la masse moléculaire moyenne en nombre M_n (dont on rappelle la définition : $M_n = \sum_i N_i M_i / \sum_i N_i$, où les M_i sont les masses moléculaires des N_i espèces individuelles présentes dans le polymère) est comprise entre 1000 et 1 000 000, et de préférence entre 4000 et 100 000.

L'art antérieur a ensuite suggéré l'utilisation d'additifs, le plus souvent polymériques
30 dont le rôle est de retarder ou de modifier la cristallisation des paraffines et de ce fait d'améliorer les propriétés d'écoulement de l'huile et d'empêcher l'agglomération des cristaux formés sur les parois.

De nombreux travaux ont ensuite essayé d'améliorer l'efficacité de ces premiers additifs de nature polymérique soit par la synthèse soit par la formulation, afin de les
35 adapter aux différents types d'huiles brutes rencontrées, et de pallier successivement les difficultés de synthèse et/ou de manipulation des différentes générations de produits comme par exemple parmi les plus efficaces, les copolymères des acrylates

C₁₈₋₃₀, de préférence majoritairement C₂₀₋₂₂, avec un monomère hétérocyclique notamment la vinylpyridine [brevets US-A-2 839 512 (1958) et FR-B-2 128 589 (1972) de SHELL].

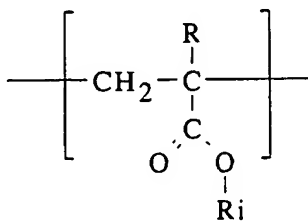
Il a été constaté que la présence de motifs polaires confère un caractère dispersant au copolymère, qui permet d'éviter la déposition des paraffines sur les parois. Or à cause de la réactivité plus élevée des acrylates à chaîne longue par rapport à celle des comonomères polaires, l'incorporation de ces derniers est généralement très difficile et l'effet dispersant, lié au taux d'incorporation du comonomère polaire, reste donc souvent très faible.

Malgré ces améliorations successives, les additifs de l'art antérieur ne peuvent s'appliquer de manière universelle à l'ensemble des huiles brutes, chacune d'elles étant un cas particulier et posant son problème propre.

Dans la demande de brevet WO-A-97/34940, ont été proposés des inhibiteurs de paraffines particulièrement performants de type copolymères (méth-)acrylates d'alkyles ou copolymères de (méth-)acrylates d'alkyles et de vinylpyridine (2-vinylpyridine et/ou 4-vinylpyridine), mais la manipulation des vinylpyridines, particulièrement toxiques, lors de leur procédé de préparation est un frein à leur développement industriel malgré leurs excellentes propriétés inhibitrices.

Exposé de l'invention

On vient de trouver, de façon très inattendue, des inhibiteurs de paraffines de type copolymères (méth-)acrylates d'alkyles tout aussi performants que les inhibiteurs de paraffines décrits dans la demande de brevet WO-A-97/34940 qui présentent l'avantage supplémentaire de ne pas contenir dans leur composition finale de réactif résiduel présentant des dangers de manipulation et de haute toxicité ; ces inhibiteurs de paraffines sont des copolymères d'acrylates et/ou de méthacrylates d'alkyles et de N-vinylpyrrolidone, dont une partie des motifs monomères acrylates et/ou méthacrylates d'alkyles participant à la chaîne polymère peuvent être représentés par la formule :



dans laquelle R est H ou CH₃, les R_i sont des restes d'alcools aliphatiques linéaires saturés R_i-OH, dont le nombre de d'atomes de carbone s'étend d'environ 10 à environ 50, provient d'une coupe acrylique présentant une distribution particulière des chaînes alkyles, dénommée pour les propos du présent brevet distribution "U". On entend par

distribution "U" la distribution des chaînes alkyles en fonction de la longueur des chaînes, ici toutes à nombre pair de carbone, dont l'enveloppe est très régulière, dont la masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M_w}$ est comprise entre 375 et 700, dont la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M_n}$ comprise entre 375 et 840, et dont le

5 facteur de polydispersité $Pd = \overline{M_w} / \overline{M_n}$ est compris entre 1,0 et 1,2 ($\overline{M_w}$ étant la masse moléculaire en poids dont on rappelle la formule de calcul : $\overline{M_w} = \sum_i N_i M_i^2 / \sum_i N_i M_i$, où les M_i sont les masses moléculaires des N_i espèces individuelles présentes dans le polymère). La figure 1 donne une représentation de la répartition d'alkyles distribués selon une telle loi de répartition "U" avec une masse moléculaire moyenne

10 de 425 (pour l'obtention des alcools correspondants, voir US-A-4 426 329). Les acrylates ou méthacrylates polymères obtenus par seule polymérisation de monomères à distribution "U" ne se distinguent pas particulièrement de ceux que l'on obtient à partir de monomères arbitraires, entendons par là des produits habituellement disponibles pour l'homme du métier et dans lesquels on ne recherche aucune distribution

15 particulière des longueurs des chaînes pendantes, autrement dit dont la distribution est quelconque, en tous cas, n'est pas une distribution "U". Ce qui est très étonnant, et ce dont la demanderesse tire toutes les conséquences avantageuses, est qu'il se développe une synergie puissante quant à l'inhibition de la cristallisation des paraffines dans les huiles de pétrole, lorsque des produits de la classe "U" et de la classe "Non-U"

20 se trouvent répartis au sein du même copolymère (méth-)acrylate /N-vinylpyrrolidone. Comme toute synergie dans des mélanges qui peuvent être fort variables en composition, les règles en sont délicates à cerner, mais les principes directeurs peuvent en être énoncés, qui seront de la plus haute utilité pour l'homme du métier : les composants "U" sont centrés sur des longueurs moyennes de chaînes pendantes i_U

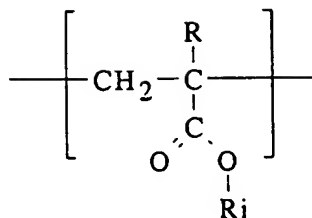
25 plus fortes que celles i_{NU} des composants "Non-U", et la masse dans le copolymère de l'ensemble des motifs à chaînes "U" est relativement faible par rapport à celui de l'ensemble des motifs "Non-U". Les copolymères de l'invention contiennent de 1 à 10 % de N-vinylpyrrolidone.

On notera que, dans les copolymères selon l'invention, la N-vinylpyrrolidone peut être

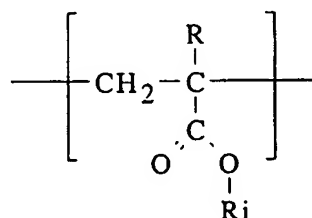
30 remplacée au moins partiellement par d'autres vinylactames, tels que le vinylbutyrolactame ou le vinylcaprolactame.

En termes de description structurale, on peut dire que font partie de l'invention les copolymères (méth-)acrylate d'alkyle / N-vinylpyrrolidone de masse moléculaire en poids $\overline{M_w}$ comprise entre 5000 et 500 000, de préférence entre 40 000 et 350 000,

35 dont les motifs monomères acrylates ou méthacrylates qui participent à la chaîne polymère, motifs représentables par la formule



dans laquelle R est H ou CH₃, les Ri sont des restes d'alcools aliphatiques linéaires saturés Ri-OH où i représente le nombre d'atomes de carbone de ces restes qui est compris entre 10 et 50, suivent une loi de répartition qui est la superposition d'une loi de répartition "U", dans laquelle les i sont des nombres pairs développés sur la partie haute 24-50 de l'intervalle, dont la valeur centrée est i_U, et d'une loi de répartition "Non-U", dans laquelle les i sont des nombres pairs ou impairs développés sur la partie basse 10-22 de l'intervalle et dont la valeur centrée i_{NU} est telle que i_{NU} < i_U, le rapport pondéral de l'ensemble des motifs de formule



à Ri distribués selon la loi "U" à l'ensemble des motifs distribués selon la loi "Non-U" allant de 1:99 à 50:50, et préférentiellement de 5:95 à 50:50.

Les formulations d'inhibiteurs de paraffines incorporant ces copolymères comme composants essentiels pallient les inconvénients précédemment cités et permettent la réalisation d'une série d'additifs à large spectre d'utilisation et dotés d'une bonne solubilité dans les huiles brutes, lesquels ont d'ailleurs un effet aussi bien sur la cristallisation des paraffines que sur la dispersion des cristaux déjà formés. Ils retardent la cristallisation des paraffines dont la distribution se termine généralement entre C60 et C70, permettent l'abaissement du point d'écoulement et de la viscosité de ces huiles et en facilitent le transport, le stockage et le traitement. Ils s'incorporent facilement dans les huiles brutes d'origines très diverses.

Modes de mise en œuvre de l'invention

Les copolymères selon l'invention peuvent être obtenus selon un procédé de polymérisation simple, peu contraignant et mettant en œuvre des réactifs peu toxiques.

On obtient l'additif polymérique selon l'invention soit par polymérisation des monomères dans un solvant aliphatique ou aromatique de point d'ébullition inférieur à 300 °C, chimiquement inerte vis-à-vis des monomères et dans lequel tant les monomères que le copolymère sont solubles. A titre d'exemples de solvant, on peut citer le toluène, le

xylyène et les coupes aromatiques de points d'ébullitions centrés sur environ 190 °C. La température de polymérisation peut varier assez largement en fonction de l'initiateur radicalaire utilisé, par exemple entre 50 et 150 °C et de préférence entre 70 et 120 °C. La pression peut varier entre la pression atmosphérique et les pressions inférieures ou égales à 30 bars.

Les catalyseurs sont choisis généralement parmi les composés générateurs de radicaux libres solubles dans le milieu réactionnel comme par exemple les peroxydes organiques, tels que les peroxydes de benzoyle, d'acétyle et de ditertiobutyle, les peracides organiques ou leurs sels tels que, le perbenzoate de tertiobutyle et le peroctoacte de tertiobutyle, ou les composés azoïques comme l'azo-bis-isobutyronitrile. Ils peuvent être ajoutés au début de polymérisation ou en continu au cours de celle-ci. On utilise en général 10^{-5} à 10^{-1} mole de générateur de radicaux libres (ou amorceur radicalaire) et de préférence de 5.10^{-4} à 10^{-2} mole par mole de monomère. En masse, on peut utiliser par exemple une concentration de 0,1 à 1 % par rapport à l'ensemble des monomères.

La concentration globale en monomères dans le solvant peut aller de 10 à 90 % en masse, les concentrations préférées allant de 20 à 70 % afin de maîtriser la masse moléculaire et la pompabilité des solutions contenant l'additif polymérique. Le degré de polymérisation est mesuré par chromatographie par perméation de gel (GPC) laquelle permet d'atteindre les masses moléculaires en poids \overline{M}_w et en nombre \overline{M}_n en équivalent polystyrène et l'indice de polydispersité Pd du polymère.

Selon un mode préféré de préparation des copolymères de l'invention, on peut opérer comme décrit dans la demande de brevet français déposée le même jour par les mêmes déposants et ayant pour titre : « Procédé de copolymérisation d'acrylates et/ou de méthacrylates et de N-vinylpyrrolidone ».

Dans ce mode préféré, on effectue en fin de copolymérisation l'ajout d'une faible quantité d'eau et d'une petite quantité supplémentaire d'amorceur radicalaire, qui permettent d'obtenir une conversion totale de la N-vinylpyrrolidone. Par ailleurs, on a observé que, dans ces conditions, la poursuite de la polymérisation ne conduisait pas à une homopolymérisation du monomère dans la phase aqueuse, ce qui se traduirait par la présence d'insoluble dans le produit fini, la polyvinylpyrrolidone n'étant pas soluble dans les solvants aromatiques.

La quantité d'eau ajoutée est en général de 1 à 10 % en masse de la masse réactionnelle, de préférence d'environ 5 % de celle-ci. La quantité supplémentaire d'amorceur radicalaire est en général d'environ 5 à 15 % de la quantité initiale, de préférence d'environ 10 %.

La réaction est poursuivie jusqu'à conversion totale de la N-vinylpyrrolidone et des monomères acryliques. L'eau est ensuite éliminée par distillation pour conduire à une

solution organique de copolymère directement utilisable, qui contient en général moins de 200 ppm de N-vinylpyrrolidone non polymérisée.

Les masses moléculaires en poids \overline{M}_w et en nombre \overline{M}_n des copolymères obtenus peuvent varier dans de larges limites suivant la nature de l'huile brute à traiter, soit
5 entre 5000 et 500 000 pour le \overline{M}_w , de préférence de 40 000 à 350 000, pour une polydispersité Pd pouvant varier entre 1,5 et 7,5.

Application Industrielle

Les copolymères selon l'invention sont utilisés dans les huiles brutes à des doses pouvant varier dans de larges limites, suivant la nature, la structure et la masse
10 moléculaire du copolymère à utiliser, la nature et la quantité de cires de paraffines présentes dans l'huile brute et la performance souhaitée en abaissement de point d'écoulement ; celles-ci peuvent varier de 5 à 5000 ppm en masse, préférentiellement de 10 à 2000 ppm. Ils ont une influence favorable sur la rhéologie des huiles brutes, en particulier sur leurs caractéristiques de viscosité en fonction de la température et du
15 module de cisaillement, qui commande en particulier la pression nécessaire au redémarrage d'une installation (pipe-line, puits) arrêtée, sur leur point d'écoulement ou température de figeage, sur leur point de cristallisation commençante, sur leur écoulement par simple gravité, sur les dépôts qui se forment au contact de parois froides. Toutes caractéristiques fort importantes pour l'extraction, le transport et le
20 stockage des huiles, et dont on trouvera quelques illustrations dans les tests de laboratoires destinés à apprécier l'efficacité de ces additifs.

Les compositions anti-dépôts de paraffines selon l'invention sont constituées par des solutions de ces copolymères ou additifs à des concentrations allant de 2 à 90 % en masse, préférentiellement de 20 à 70 %, dans des solvants solubles dans les huiles
25 brutes de pétrole que l'on veut traiter et qui peuvent être avantageusement les solvants utilisés lors de la polymérisation choisis parmi les solvants aliphatiques ou aromatiques de point d'ébullition inférieur à 300 °C, et notamment le toluène, le xylène ou les coupes aromatiques de points d'ébullitions centrés par exemple sur environ 190 °C.

L'invention offre en outre à l'homme du métier, la possibilité de sélectionner par des
30 essais de simple routine, la coupe d'alcools qui présentera la meilleure similitude avec l'huile brute à traiter et qui correspondra à la meilleure efficacité.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les copolymères statistiques d'acrylates d'alkyles "U" et "Non-U" et de N-vinylpyrrolidone qui renferment de 5 à 50 % de monomères "U" centrés de C₂₄ à C₅₀, les caractéristiques et l'efficacité des copo-
35 lymères étant définies par le choix du couple solvant / initiateur. Les comonomères "U" préférés sont les acrylates d'alkyles centrés sur environ C₃₀.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES

On décrit ci-après les modes d'obtention conduisant à diverses compositions d'homopolymères, de copolymères ou de terpolymères pour servir d'exemples ou de contre-exemples, ainsi que les caractéristiques des copolymères obtenus, lesquelles
5 sont regroupées plus loin dans le Tableau 1.

Dans ces exemples, les acrylates monomères "Non-U" 18-22 sont des acrylates d'alkyles à environ 18-22 atomes de carbone (commercialisés par Elf-Atochem S.A. sous le nom Norsocryl® 18-22) dont la composition en masse est

- 10 0 < C12 - C16 < 10 %
- 0 < C16 - C18 < 40 %
- 50 < C20 - C22 < 100 %
- 0 < C24 - C30 < 10 %

Les acrylates d'alkyles sont obtenus par les méthodes bien connues de l'homme du métier, estérification directe ou transestérification catalysée par exemple par
15 l'acétylacétonate de zirconium.

EXEMPLE 1

On prépare un polymère (Polymère A) constitué de :

- 73 % en masse d'acrylates « Non-U » C18-C22,
 - 15 % en masse d'acrylates « U » centré sur C30 et
20 - 12 % en masse de N-vinylpyrrolidone,
- selon le mode opératoire détaillé ci-dessous :

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit 321 g d'acrylates « Non-U » de n-alkyles de C18 à C22 (Norsocryl®18-22), 66 g d'acrylates « U » centrés sur C30 dont la masse moléculaire moyenne est de 477 (Norsocryl®121) et 52,8 g de N-vinylpyrrolidone dans
25 360 g d'une coupe aromatique de points d'ébullitions centrés sur 190 °C. La température du réacteur est portée à 40 °C sous vide avec barbotage d'azote et maintien 30 minutes, puis à 115 °C avec maintien du barbotage d'azote. On additionne ensuite en continu sur 1 h 30 minutes, 3 g de perbenzoate de tertiobutyle. La température est maintenue après l'ajout pendant 3 heures. On introduit alors 40 g
30 d'eau et 0,3 g de perbenzoate de tertiobutyle. Le chauffage est maintenu pendant 3 heures supplémentaires avec un reflux total de l'eau. L'eau est ensuite éliminée par distillation, puis par entraînement à l'azote. Le rendement de la polymérisation est de 99,5 % en acrylate et de 99,7 % en N-vinylpyrrolidone. La solution réactionnelle contient 55 % en masse de produit actif.

35 EXEMPLE 2 (comparatif)

On prépare un polymère (Polymère B) constitué de :

- 73 % en masse d'acrylates « Non-U » C18-C22,

- 15 % en masse d'acrylates « U » centré sur C30 et
 - 12 % en masse de 4-vinylpyridine,
- selon le mode opératoire détaillé ci-dessous :

5 Dans un réacteur de 1 litre, on introduit 321 g d'acrylates « Non-U » de n-alkyles de C18 à C22 (Norsocryl®18-22), 66 g d'acrylates « U » centrés sur C30 dont la masse moléculaire moyenne est de 477 (Norsocryl®121) et 52,8 g de 4-vinylpyridine dans 360 g d'une coupe aromatique de points d'ébullitions centrés sur 190 °C. La température du réacteur est portée à 40 °C sous vide avec barbotage d'azote et maintien 30 minutes, puis à 115 °C avec maintien du barbotage d'azote. On additionne ensuite
10 en continu sur 1 h 30 minutes, 3 g de perbenzoate de tertiobutyle. La température est maintenue après l'ajout pendant 3 heures.

EXEMPLE 3 (comparatif)

On prépare un polymère (Polymère C) constitué de :

- 88 % en masse d'acrylates « Non-U » C18-C22 et
 - 15 - 12 % en masse de 4-vinylpyridine,
- selon le mode opératoire détaillé dans l'Exemple 2 en utilisant 387,2 g de Norsocryl®18-22 et 52,8 g de 4-vinylpyridine.

EXEMPLE 4 (comparatif)

On prépare un polymère (Polymère D) constitué de :

- 20 - 88 % en masse d'acrylates « Non-U » C18-C22 et
 - 12 % en masse de N-vinylpyrrolidone,
- selon le mode opératoire détaillé dans l'Exemple 1 en utilisant 387,2 g de Norsocryl®18-22 et 52,8 g de N-vinylpyrrolidone.

Le rendement de la polymérisation est de 99,8 % en acrylate et de 99,8 % en N-vinylpyrrolidone.
25

EXEMPLE 5 (comparatif)

On prépare un polymère (Polymère E) constitué de :

- 85 % en masse d'acrylates « Non-U » C18-C22 et
 - 15 % en masse d'acrylates « U » centré sur C30,
- 30 selon le mode opératoire détaillé ci-dessous :

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit 374 g de Norsocryl®18-22 et 66 g de Norsocryl®121 dans 360 g d'une coupe aromatique de points d'ébullitions centrés sur 190 °C. La température du réacteur est portée à 40 °C sous vide avec barbotage d'azote et maintien 30 minutes, puis à 115 °C avec maintien du barbotage d'azote. On
35 additionne ensuite en continu sur 1 h 30 minutes, 3 g de perbenzoate de tertiobutyle. La température est maintenue après l'ajout pendant 3 heures.

Le Tableau 1 résume les compositions et les masses moléculaires moyennes des polymères préparés comme décrit dans les exemples ci-dessus. Dans ce tableau, pour chaque polymère, \overline{M}_n représente la masse moléculaire moyenne en nombre, \overline{M}_w la masse moléculaire moyenne en poids et Pd la polydispersité, c'est-à-dire le rapport $\overline{M}_w / \overline{M}_n$.

TABLEAU 1

	Monomères	% en masse dans le polymère	\overline{M}_n	\overline{M}_w	Pd
Polymère A	Norsocryl 18-22 Norsocryl 121 NVP	73 15 12	18200	47700	2,6
Polymère B	Norsocryl 18-22 Norsocryl 121 4VP	73 15 12	19300	52100	2,7
Polymère C	Norsocryl 18-22 4VP	88 12	20500	49200	2,4
Polymère D	Norsocryl 18-22 NVP	88 12	20900	52200	2,5
Polymère E	Norsocryl 18-22 Norsocryl 121	85 15	17200	47800	2,8

EXEMPLE 6

On incorpore 200 ppm de chacun des copolymères A à E précédents (mis en solution dans du xylène à la concentration de 37 % en masse) à différents bruts paraffiniques.

- 10 On détermine le point d'écoulement de ces solutions suivant la norme ASTM D-97.

A titre comparatif, on mesure le point d'écoulement de ces bruts additionnés de 400 ppm de ShellSWIM 5X[®] (homopolymère d'acrylates d'alkyles de C18 à C22 vendu en solution dans le xylène à la concentration de 50 % en masse) commercialisé par la société SHELL OIL COMPANY comme inhibiteur de paraffines.

- 15 Les résultats sont réunis dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

Pétrole brut	Brut du Congo	Brut du Niger
Masse volumique à 22 °C (kg/m ³)	861	813
Paraffines par GC* (%)	11,2	10,8
Additif	Point d'écoulement (°C)	
Sans	18	12
Polymère A	-15	-36
Polymère B	-12	-27
Polymère C	-9	-24
Polymère D	-9	-15
Polymère E	-6	-12
ShellSWIM 5X ®	+6	-6

* GC : chromatographie en phase gazeuse

On constate que les compositions dispersantes selon l'invention abaissent mieux le point d'écoulement de ce pétrole brut que les compositions inhibitrices de l'art antérieur.

EXEMPLE 7

On traite un condensat léger caractérisé par une forte teneur en paraffines et une forte tendance à la formation de dépôts paraffineux à l'aide des compositions inhibitrices détaillées dans les Exemples 1 à 5.

- 10 Pour cela, on ajoute 400 mg de chaque composition inhibitrice par kg de condensat chauffé à 70 °C et on évalue le pouvoir anti-dépôt des compositions inhibitrices de paraffines selon le test suivant (Cold Finger Test).

- 15 Ce test consiste à peser le dépôt formé sur les parois d'une sonde métallique plongée dans une huile brute additivée ou non. La température de l'huile est généralement prise comme étant la température de fond de puits (température T1). A l'intérieur de la sonde circule un fluide dont la température T2 est régulée, et correspond aux conditions climatiques extérieures subies par les conduites ou les stockages.

- 20 L'huile brute, contenue dans un Becher de 250 ml de forme haute est homogénéisée en continu à l'aide d'un agitateur magnétique dont la vitesse est de 250 tr/min. Ce Becher est placé dans un bain thermostaté à la température T1.

La sonde métallique de diamètre extérieur 20 mm et de longueur 105 mm plonge dans l'huile sur une hauteur de 65 mm. Le fluide traversant la sonde est maintenu à la température T2 par un cryostat.

- 5 L'huile brute est chauffée à 70 °C pendant une heure, puis additivée et homogénéisée pendant 15 min à la température T1. L'huile est ensuite versée dans le Becher et la sonde est introduite, à la hauteur définie précédemment. L'agitation magnétique de l'huile est maintenue pendant toute la durée du test.

- 10 Le test dure 4 heures. La sonde est alors sortie de l'huile et maintenue quelques instants au-dessus du Becher afin de permettre son égouttage, la circulation du fluide réfrigérant étant maintenue. Le dépôt de paraffine est raclé (uniquement sur les parois verticales) et pesé avec une précision de 0,1 g.

Le résultat est exprimé en masse de dépôt pour 100 g d'huile. Pour une huile additivée, il peut être rapporté au pourcentage de dépôt de cette même huile vierge, ce qui donne une appréciation de la protection apportée par l'additif utilisé, et donc de son efficacité.

- 15 Dans cet exemple, les températures T1 et T2 sont respectivement 50 et 15 °C.

Les résultats obtenus sur ce condensat avec les différents additifs sont réunis dans le Tableau 3.

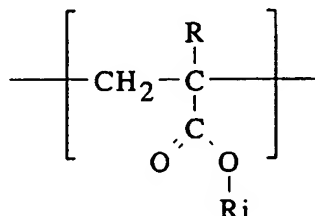
TABLEAU 3

Additif	Protection (%)
Sans	0
Polymère A	83
Polymère B	72
Polymère C	63
Polymère D	69
Polymère E	42

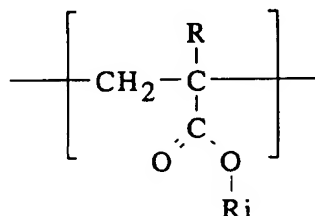
- 20 On constate que les compositions inhibitrices selon l'invention apportent au condensat testé une meilleure protection contre les dépôts de paraffines.

REVENDECATIONS

1. Copolymères d'acrylates et/ou de méthacrylates d'alkyles /N-vinylpyrrolidone de masse moléculaire en poids $\overline{M_w}$ comprise entre 5000 et 500 000, de préférence entre 40000 et 350 000, dont les motifs monomères acrylates et/ou méthacrylates qui
- 5 participent à la chaîne polymère sont des motifs



- dans lesquels R est H ou CH₃, les Ri sont des restes d'alcools aliphatiques linéaires saturés Ri-OH où i représente le nombre d'atomes de carbone de ces restes qui s'étale entre 10 et 50 atomes de carbone, et qui présentent la caractéristique de suivre une loi
- 10 de répartition qui est la superposition d'une loi de répartition "U", dans laquelle les i sont des nombres pairs développés sur la partie haute 24-50 de l'intervalle, dont la valeur centrée est i_U , et d'une loi de répartition "Non-U", dans laquelle les i sont des nombres pairs ou impairs développés sur la partie basse 10-22 de l'intervalle, et dont la valeur centrée i_{NU} est telle que $i_{NU} < i_U$, le rapport pondéral de l'ensemble des motifs



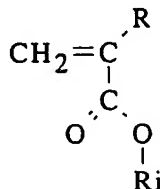
- 15 distribués selon la loi "U" à l'ensemble des motifs distribués selon la loi "Non-U" allant de 1:99 à 50:50, et préférentiellement de 5:95 à 50:50.

2. Copolymères selon la revendication 1, dans lesquels les motifs "Non-U" sont des motifs acrylates et/ou méthacrylates d'alkyles à environ 10-22 atomes de carbone, et
- 20 les motifs "U" sont des motifs acrylates et/ou méthacrylates d'alkyles à environ 24-50 atomes de carbone.

3. Copolymères d'acrylates et/ou de méthacrylates d'alkyles selon la revendication 1 ou 2, comportant de 1 à 15 % de motifs N-vinylpyrrolidone, comptés en masse par rapport au copolymère.

- 25 4. Procédé pour l'obtention des copolymères tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on provoque la polymérisation, en

présence d'un amorceur radicalaire, d'un mélange de monomères dans lequel une partie des monomères esters acryliques ou méthacryliques



obéit à une loi de distribution "U" et la partie des monomères esters complémentaire

- 5 obéit à une loi de distribution "Non-U", le rapport pondéral entre l'ensemble des esters distribués selon la loi "U" et l'ensemble des esters distribués selon la loi "Non-U" allant de 5:95 à 50:50 environ.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le mélange des esters acryliques ou méthacryliques est obtenu par mélange des esters de chacune des catégories de distribution "U" et "Non-U" dans un rapport pondéral de 1:99 à 50:50, et
10 préférentiellement de 5:95 à 50:50.

6. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le mélange des esters acryliques ou méthacryliques est obtenu par mélange préalable des alcools correspondant à chacune des catégories de distribution "U" et "Non-U", suivi de leur estérification par
15 l'acide acrylique ou méthacrylique.

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'on opère dans un solvant dans lequel les monomères ainsi que le copolymère sont solubles et dont le point d'ébullition est inférieur à 300 °C.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant est le toluène, le xylène ou une coupe aromatique de points d'ébullitions centrés sur 190 °C.
20

9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en présence d'un amorceur radicalaire utilisé à une concentration de 0,1 à 1 % en masse par rapport à l'ensemble des monomères.

10. Procédé selon l'une des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que, en fin de copolymérisation, on ajoute une faible quantité d'eau et une petite quantité supplémentaire d'amorceur radicalaire.
25

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que la quantité d'eau ajoutée est de 1 à 10 % en masse de la masse réactionnelle.

12. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11 caractérisé en ce que la quantité supplémentaire d'amorceur radicalaire est d'environ 5 à 15 % de la quantité initiale.

5 13. Additif destiné à abaisser le point d'écoulement d'huiles brutes de pétrole et à en améliorer le comportement rhéologique, caractérisé en ce qu'il est constitué de copolymères décrits dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 et de solvant aromatique et/ou aliphatique, la concentration pondérale du copolymère dans l'additif étant comprise entre 2 et 90 %, de préférence entre 20 et 70 %.

10 14. Composition comprenant une huile brute de pétrole et un copolymère tel que décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la teneur en copolymère est comprise entre 5 et 5000 ppm, préférentiellement entre 10 et 2000 ppm.

1/1

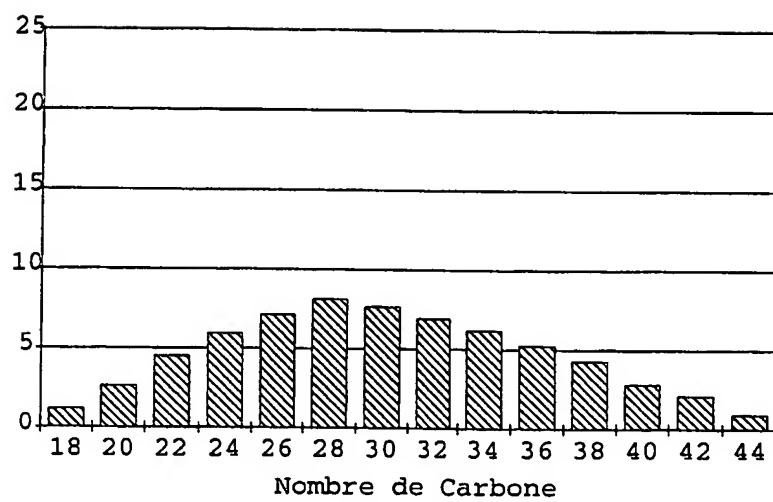


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 34940 A (CECA S.A.) 25 September 1997 (1997-09-25) cited in the application ----	
A	FR 2 128 589 A (SHELL INT. RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 20 October 1972 (1972-10-20) cited in the application ----	
A	US 2 839 512 A (E. BARNUM) 17 June 1958 (1958-06-17) cited in the application ----	
A	DE 14 20 219 A (BASF) 14 November 1968 (1968-11-14) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2001

Date of mailing of the international search report

10/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00528

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9734940 A	25-09-1997	FR 2746400 A	26-09-1997
		FR 2746401 A	26-09-1997
		AU 2165697 A	10-10-1997
		CA 2246587 A	25-09-1997
		EG 21023 A	30-09-2000
		EP 0888392 A	07-01-1999
		NO 984346 A	18-09-1998
FR 2128589 A	20-10-1972	GB 1382045 A	29-01-1975
		AU 459196 B	03-03-1975
		AU 3961472 A	06-09-1973
		BE 780288 A	06-09-1972
		CA 967902 A	20-05-1975
		DE 2210431 A	18-01-1973
		IT 951813 B	10-07-1973
		JP 51021405 B	02-07-1976
		MY 21275 A	31-12-1975
		NL 7202748 A,B,	07-09-1972
		US 3957659 A	18-05-1976
US 2839512 A	17-06-1958	NONE	
DE 1420219 A	14-11-1968	CH 408387 A	28-02-1966
		FR 1205229 A	01-02-1960
		GB 989246 A	14-04-1965

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/00528

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08F220/18		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 34940 A (CECA S.A.) 25 septembre 1997 (1997-09-25) cité dans la demande ---	
A	FR 2 128 589 A (SHELL INT. RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 20 octobre 1972 (1972-10-20) cité dans la demande ---	
A	US 2 839 512 A (E. BARNUM) 17 juin 1958 (1958-06-17) cité dans la demande ---	
A	DE 14 20 219 A (BASF) 14 novembre 1968 (1968-11-14) -----	
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 avril 2001		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 10/05/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/00528

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9734940	A	25-09-1997	FR 2746400 A	26-09-1997
			FR 2746401 A	26-09-1997
			AU 2165697 A	10-10-1997
			CA 2246587 A	25-09-1997
			EG 21023 A	30-09-2000
			EP 0888392 A	07-01-1999
			NO 984346 A	18-09-1998
FR 2128589	A	20-10-1972	GB 1382045 A	29-01-1975
			AU 459196 B	03-03-1975
			AU 3961472 A	06-09-1973
			BE 780288 A	06-09-1972
			CA 967902 A	20-05-1975
			DE 2210431 A	18-01-1973
			IT 951813 B	10-07-1973
			JP 51021405 B	02-07-1976
			MY 21275 A	31-12-1975
			NL 7202748 A, B,	07-09-1972
			US 3957659 A	18-05-1976
US 2839512	A	17-06-1958	AUCUN	
DE 1420219	A	14-11-1968	CH 408387 A	28-02-1966
			FR 1205229 A	01-02-1960
			GB 989246 A	14-04-1965